

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003082245
PUBLICATION DATE : 19-03-03

APPLICATION DATE : 17-09-01
APPLICATION NUMBER : 2001281617

APPLICANT : BRIDGESTONE CORP;

INVENTOR : MACHIDA KUNIO;

INT.CL. : C08L101/00 C08J 5/18 C08K 3/00 C08K 5/00 C08L 23/10 C08L 71/12 C08L 91/00
H01L 23/373

TITLE : THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND HEAT-RELEASING SHEET

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition having sufficient heat-releasing properties, flame retardancy and strength, and further to provide a heat-releasing sheet comprising the composition.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition consists essentially of a thermoplastic elastomer, a heat-conductive filler and a flame retardant, and the whole or a part of the thermoplastic elastomer is a maleic anhydride- modified thermoplastic elastomer. The heat-releasing sheet comprises the composition.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-82245
(P2003-82245A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|-----------------|
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 J 5/18 | C E R | C 0 8 J 5/18 | C E R 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | 5 F 0 3 6 |
| 5/00 | | 5/00 | |
| C 0 8 L 23/10 | | C 0 8 L 23/10 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-281617 (P2001-281617)

(22) 出願日 平成13年9月17日 (2001.9.17)

(71) 出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72) 発明者 西室 陽一
東京都国立市北2-33-33
(72) 発明者 豊澤 真一
埼玉県所沢市荒幡1407-15
(72) 発明者 町田 邦郎
東京都杉並区井草1-20-11
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物及び放熱シート

(57) 【要約】

【課題】 十分な放熱性、難燃性及び強度を有する熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートを提供することを目的とするものである。

【解決手段】 熱可塑性エラストマー、熱伝導性充填材及び難燃剤を主成分とする熱可塑性エラストマー組成物において、該熱可塑性エラストマーの全部又は一部が無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーである熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性エラストマー、熱伝導性充填材及び難燃剤を主成分とする熱可塑性エラストマー組成物であって、該熱可塑性エラストマーの全部又は一部が無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 前記熱可塑性エラストマーが、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体と共役ジエン化合物を主体とする重合体を含むブロック共重合体又は該ブロック共重合体を水添して得られる水添ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 前記熱可塑性エラストマー組成物において、さらにプロピレン単独重合体及び／又はプロピレンを主体とするプロピレン共重合体を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 前記熱可塑性エラストマー組成物において、さらにパラフィン系オイルを含有することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 前記熱可塑性エラストマー組成物において、さらにポリフェニレンエーテル及び／又はポリスチレン樹脂で変性されたポリフェニレンエーテルを含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 請求項1～請求項5に記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる放熱シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーンゴムに金属化合物の粉末を分散した放熱シートと同程度の放熱性を有すると共に、実用上十分な強度と難燃性を有する熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、電子部品や電子機器において、これらから発生する熱を放熱するための放熱対策が講じられている。最近の電子部品や電子機器は、従来のものと比較して耐熱性が向上しているが、高密度実装や劣悪な環境における使用の増加に伴い、放熱対策は依然として不可欠なものとなっている。一般の電子機器における放熱は、電子ファンやブロアーを用いることによりなされている。一方、ノート型パーソナルコンピュータを始めとする小型機器や、高密度実装される電子部品においては、電子ファンやブロアーを設置する空間がないため、マイカなどの絶縁板を設置したり、シリコーングリースなどのコンパウンド材を塗布することにより、放熱が行われている。また電子部品に対する高性能化の要求に対応するため、放熱シートを使用するケースが増加

している。

【0003】従来、放熱シートとしては、絶縁性、熱伝導性、実装効率の向上及び信頼性の向上に効果的なシリコーンゴム系の材料に金属粉末又は金属化合物粉末を分散させた放熱シートが主として使用されており、特にパワー系トランジスタやIC（集積回路）等において多用されている。しかしながら、金属粉末は、酸化しやすく、酸化すると性能が変化し、かつ高価であるという問題がある。シリコーンゴムは、成形の自由度がなく、リサイクル使用が不可能であり、シリコーンゴム放熱シートは、使用中に低分子量シリコーン成分がブリードアウトするため、電子機器や電子部品の誤動作の誘因となるという問題がある。

【0004】近年、上記の問題を解決した新規の放熱シートとしては、酸化アルミニウムや酸化マグネシウムの粉末を熱可塑性エラストマーに配合した材料が開発されている（特願2000-244580等）。これらの材料は熱可塑性の特性を生かして射出成形できるので、複雑な形状に対応可能であり、金属や樹脂と一体成形ができる等の優れた特徴を有して注目されている。一方で、これらの材料は本質的に可燃性である有機材料をベースに使用しているので、難燃性とするためには従来公知の難燃剤（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属含水塩、リン含有可塑剤など）を多量に配合する必要があり、放熱性シートとして使用する場合に、強度が弱くなるとか、機器に悪影響となる揮発成分の発生が懸念される等の問題がある。特に、電気電子機器に使用する場合に求められる難燃規格であるUL規格のうちの94-V0を満足する、燃焼試験においてドリップの発生がない熱可塑性エラストマー材料は従来ほとんど知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、シリコーンゴムに金属化合物の粉末を分散させた放熱シートと同程度の放熱性を有すると共に実用上十分な強度と難燃性を有する熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、熱可塑性エラストマー、熱伝導性充填材及び難燃剤を主成分とする熱可塑性エラストマー組成物において、該熱可塑性エラストマーの全部又は一部が無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーである熱可塑性エラストマー組成物が、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いる熱可塑性エラストマーとしては、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体

と共役ジエン化合物を主体とする重合体を含むブロック共重合体又は該ブロック共重合体を水添して得られる水添ブロック共重合体であることが好ましい。具体的には、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレンのブロック共重合体、あるいはポリスチレン/ポリイソプレン/ポリスチレンのブロック共重合体を水添して得られる、例えば、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンのトリブロック共重合体 (SEBS)、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンのトリブロック共重合体 (SEPS) などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーの数平均分子量は60000以上であることが好ましい。この数平均分子量が60000未満であると、パラフィン系オイルを該熱可塑性エラストマーに添加した場合に、そのブリードが増加し、不都合が生じることがある。この数平均分子量の上限は特に制限はないが、通常は400000程度である。

【0008】本発明で用いる熱可塑性エラストマーは、その全部又は一部が無水マレイン酸で変性した熱可塑性エラストマー（以下「変性熱可塑性エラストマー」という。）であることを必須とする。すなわち、本発明における熱可塑性エラストマーとして、変性熱可塑性エラストマーを単独で用いてもよいし、変性熱可塑性エラストマーと変性していない熱可塑性エラストマーを混合して使用してもよい。ところで、スチレン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマーはオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂等、多くの樹脂に対して耐衝撃性や伸び特性等を強靱化する特性を有する。その中でも変性熱可塑性エラストマーはその効果が高く、特に無水マレイン酸で変性したSEBS及びSEPSはSEBS、SEPS自体の持つ各種プラスチックとの相溶性に加えて、極性を有するポリアミド (PA)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) 等との相溶性を向上させる。これは、無水マレイン酸で変性されたSEBS等が、エラストマーの分散粒子の径を細かくし、それが原因で高い衝撃性が示されるものと考えられる。

【0009】本発明において、無水マレイン酸による変性度及び変性熱可塑性エラストマーの含有量は、本発明の効果を奏する範囲内であれば特に限定されない。該変性熱可塑性エラストマーを多く含有すると、強度及び難燃性の向上の観点からは好ましいが、シートの硬度が上がるために発熱体との密着性が悪くなり、放熱特性が低下する場合がある。こうした観点から、無水マレイン酸で約2% (重量換算) 変性された変性熱可塑性エラストマーの場合は、熱可塑性エラストマー組成物全体に対して、5~100重量%の範囲が好ましく、さらには15~70重量%、特に20~50重量%の範囲が好ましい。尚、マレイン酸による変性の度合いは、マレイン酸変性時の温度等に影響される。また、マレイン酸変性の有無によってエラストマーそのものの強度の向上は見られないので、熱可塑性エラストマー組成物の強度向上

は、熱可塑性エラストマーと熱伝導性充填材等との界面強度が改善されたためと考えられる。

【0010】本発明における熱伝導性充填材としては、酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素などの酸化物、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物、アルミニウム、鉄、銅などの金属粉および炭化ケイ素等を用いることができる。その中でも、形状のバリエーションがあって高充填が可能であり、かつ安価である点から、酸化アルミニウム粉末が好ましい。ところで、該熱伝導性充填材はその粒径が小さいと、充填時に配合物の粘度が顕著に上昇し、充填しにくくなり、その結果、熱伝導性の高い放熱シートを得ることができない場合がある。また、該熱伝導性充填材の粒径が大きいと、放熱シートを作製したときに異物となり、外観に悪影響を及ぼしたり、得られる放熱シートが脆くなり、裂け易くなる場合がある。このような観点から、該熱伝導性充填材の平均粒径は2~80 μm が好ましく、より好ましくは3~50 μm である。なお、アルミナ粉末の場合はその平均粒径は8~80 μm が適当であり、好ましくは15~50 μm である。8 μm 未満の場合、全体の粘度が高くなり、均一な分散が取り難く、成形性も劣ってくる。一方、80 μm を超える放熱シートを作成した場合に表面に異物として現れたり、シートが脆くなるなどして好ましくない。また、熱可塑性エラストマー組成物に該熱伝導性充填材を多量に添加できるようにする点から、該熱伝導性充填材は、その粒度分布において2個以上のピークを有するものが好ましい。尚、平均粒径の異なるものを2種以上混合することにより、このような粒度分布を有する粉末を得ることができる。

【0011】また、本発明における難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属系難燃剤、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤、臭素系難燃剤等を単独又は組み合わせで用いることができる。該難燃剤の配合量は、熱可塑性エラストマー又はこれにプロピレン系重合体、パラフィン系オイルを含む場合はこれら全体を100重量部とした場合に、100~150重量部が好ましい。100重量部未満であると十分な難燃性の効果を発揮しない場合があり、また150重量部を超えて配合すると、放熱シートの強度、熱伝導性、成形性等に劣る場合があるからである。難燃剤の平均粒径は0.1~10 μm の範囲が好ましく、さらには0.2~6 μm の範囲が好ましい。0.1 μm 未満では難燃剤同士の凝着が起りやすくなり、10 μm を超えると高度な分散がし難くなり、いずれも難燃性の効果が十分発揮されない場合があるからである。

【0012】尚、熱伝導性充填材及び難燃剤と熱可塑性エラストマー組成物との相溶性を改善する、作業性を改善する、安定性を上げる、或いは分散性を上げるなどの目的で、熱伝導性充填材及び難燃剤の表面処理を施すこ

とも可能である。

【0013】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、該組成物の加工性、耐熱特性の向上を図るため、ポリプロピレンを主成分とするプロピレン系重合体を加えることが好ましい。プロピレン系重合体として、好ましくはアイソタクティックポリプロピレン、プロピレンと他の少量の α -オレフィンとの共重合体（例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体）などを挙げることができる。プロピレン重合体としてアイソタクティックポリプロピレンを用いる場合、そのMFR (JIS K7210) が0.1~100g/10分、特に0.5~50g/10分の範囲のものが好適に使用できる。該プロピレン系重合体成分の配合量は、熱可塑性エラストマー100重量部に対し、1~100重量部の範囲が好ましく、さらには3~40重量部、特に5~30重量部の範囲であることが好ましい。この配合量が100重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎる場合がある。

【0014】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、パラフィン系オイルを配合することが好ましい。この配合によって、熱可塑性エラストマー組成物を低硬度化することができるからである。その配合量は、熱可塑性エラストマー100重量部に対し、20~500重量部の範囲が好ましく、さらには25~300重量部の範囲が好ましい。この配合量が20重量部未満では十分な低硬度化が達成できず熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が不十分となり、また500重量部を超えるとパラフィン系オイルがブリードしやすくなり、かつ熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度が低下する原因となる場合がある。尚、パラフィン系オイルの配合量は、熱可塑性エラストマーの分子量及び該熱可塑性エラストマーに添加される他の成分の種類に応じて、上記範囲で適宜選定することが好ましい。このパラフィン系オイルは、40℃における動粘度が100mm²/sec以上のものが好ましく、特に100~10000mm²/sec、さらに200~5000mm²/secが好ましい。また、このパラフィン系オイルは、重量平均分子量が450~5000であるものが好ましい。

【0015】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、さらにポリフェニレンエーテル及び/又はポリスチレン樹脂で変性されたポリフェニレンエーテル（以下「PPE」という。）を含有することが好ましい。ポリフェニレンエーテルはポリフェニレンオキシドとも呼ばれ、主に高い耐熱性を要求される多くの用途に使用されるエンジニアリングプラスチックとして知られているものである。本発明においては、熱可塑性エラストマー組成物の加工性を向上させるために、ポリフェニレンエーテルとの相溶性に優れるポリスチレン樹脂、特に耐衝撃強度を改善するためにゴム変性された耐衝撃性ポリスチレン

(HIPS)で変性されたポリフェニレンエーテルを使用することがさらに好ましい。また、PPEの配合量としては、熱可塑性エラストマー、又はこれにプロピレン単独重合体及び/又はプロピレンを主体とするプロピレン共重合体やパラフィン系オイルを含有する場合にはこれら全体を100重量部としたときに、8~40重量部の範囲が好ましく、より好ましくは10~30重量部、さらには12~25重量部の範囲が好ましい。PPEの配合量が8重量部未満であると、難燃性が低下する場合があります。一方40重量部を超えて配合すると、難燃性は向上するが、放熱シートの硬度が上がり、発熱体との密着性が低下することで放熱特性が低下する場合があります。

【0016】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、前記の各成分及び所望により用いられる添加剤成分を加熱混練機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、プラベンダー、ニーダー、高剪断型ミキサーなどを用いて熔融混練し、さらに、所望により有機パーオキシドなどの架橋剤、架橋助剤などを添加したり、又は、これら必要な成分を同時に混合し、加熱熔融混練することにより、熱可塑性エラストマー組成物を容易に製造することができる。尚、本発明の組成物は、熱可塑性エラストマーを配合しているものであるため、射出成形が可能で、生産性の観点から有利であり、また、複雑な形状の放熱材を成型したり、他の樹脂材料や金属材料と一体成型できる等の利点を有する。

【0017】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

（引張強度）DIN3号打ち抜き試験片を使用し、インストロン万能試験機を用いて、引張り速度5mm/分に測定した。

（熱伝導性の評価）作製した放熱シートを、幅21mm、長さ36mmに裁断し、トランジスタ放熱器型熱抵抗測定器〔コム電子（株）製〕を用いて、放熱シートの熱抵抗を測定した。この測定器は、125Wタイプのトランジスタ素子〔サンケン電気（株）製、2SC2921〕及び0.94℃/Wタイプの放熱器〔オーエス（株）製、FBA150PS-AN-0〕を備えたものである。トランジスタ素子と放熱器との間に、両者に密着させて試料を載置し、19.421Wの電力を印加し、トランジスタ素子の表面温度 T_1 と放熱器の表面温度 T_2 を熱電対を用いて測定し、以下の式
熱抵抗(℃/W) = $(T_1 - T_2) / 19.421$
により熱抵抗を求めた。なお、発熱体であるトランジスタ素子の表面温度と放熱器の表面温度との差が小さいほど放熱シートの放熱性が良好である。

（難燃性の評価）UL-94規格に準じて難燃性を評価

した(試料4個の平均)。

【0018】実施例1

第1表に示す熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン、パラフィン系オイル、変性ポリフェニレンエーテル、熱伝導性充填材及び難燃剤を第1表に示す配合量で混合した。尚、熱伝導性充填材及び難燃剤の混合量は、熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン、パラフィン系オイル、変性熱可塑性エラストマー及び変性ポリフェニレンエーテルの全体量を50容量%としたときの容量%で表示した。この熱可塑性エラストマー組成物を、2本ロールを用いて混練し、手動式圧縮プレスを用いて0.5mmの放熱シートに成形した。この放熱シートについて、熱伝導性の評価及び難燃性の評価を実施した。結果を第1表に示す。シリコンゴムをマトリックスとした市販の放熱シートの熱抵抗は通常0.5~2.0℃/Wであり、またスイッチング電源などに使用されるトランジスタ等の熱を効率よく逃がすためには、本実施例の系においては、熱抵抗が1.6℃/W以下、好ましくは1.5

℃/W以下であることが必要であるが、本実施例における放熱シートは、十分低い熱抵抗値を示す結果が得られた。また、難燃性に関しても、放熱シートに望ましいとされるUL-94規格でのV-0に達する結果が得られ、さらに、引張り強度も十分な結果が得られた。

【0019】実施例2~実施例6

実施例1に準じて、それぞれ第1表に示す配合量にて、放熱シートを作製して、同様の評価を行った。結果を第1表に示す。実施例2~5に係る放熱シートは、熱抵抗値が十分に低く、難燃性も高く、また引張り強度も十分高いという結果が得られた。

【0020】比較例1

変性熱可塑性エラストマーを配合しないこと以外は実施例1と同様に放熱シートの作製及び評価を行った。結果を第1表に示す。比較例1の放熱シートは、難燃性及び引張り強度が不十分であった。

【0021】

【表1】

| 第1表 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例1 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| ①熱可塑性エラストマー ^{*1} (重量%) | 75 | 60 | 45 | 30 | 40 | 20 | 80 |
| ②ポリプロピレン ^{*2} (重量%) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| ③パラフィン系オイル ^{*3} (重量%) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| ④マレイン酸変性SEBS ^{*4} (重量%) | 5 | 20 | 35 | 50 | 20 | 60 | 0 |
| ⑤変性ポリフェニレンエーテル ^{*5} (重量%) | — | — | — | — | 20 | — | — |
| ①~⑤の合計量(容量%) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 熱伝導性充填材 ^{*6} (容量%) ^{*9} | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 難燃剤1 ^{*7} (容量%) ^{*9} | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| 難燃剤2 ^{*8} (容量%) ^{*9} | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 引張り強度(kgf/cm ²) | 35 | 42 | 46 | 53 | 45 | 57 | 31 |
| 熱抵抗(℃/W) | 1.28 | 1.35 | 1.42 | 1.45 | 1.48 | 1.6 | 1.25 |
| 難燃性(UL-94規格) | V-1 | V-1 | V-1 | V-1 | V-0 | V-1 | V-2 |

【0022】*1 スチレン系エラストマー；クラレ

(株)製「セプトン4033(比重：0.92)」

*2 チッソ(株)製「ポリプロCF3031」(比重：0.90)

*3 出光興産(株)製「ダイアナプロセスオイルPW380」(比重：0.88)

*4 クレイトンポリマー(株)製「クレイトンFG1901X」(比重：0.91、マレイン酸変性：約2%)

*5 旭化成工業(株)製「ザイロンX0108」(比重：1.05)

*6 アルミナ；昭和電工(株)製「アルミナAS-1

0」(比重：3.9)

*7 水酸化マグネシウム；協和化学工業(株)製「キスマ5A」(比重2.36)

*8 リン系化合物；日本化学工業(株)製「ヒシガードEL」(比重：2.25)

*9 ①~⑤の合計量を50容量%としたときの容量%

【0023】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、以上の実施例からも明らかなように、良好な熱抵抗、十分な強度及び難燃性を有する放熱シートを与えるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 71/12

91/00

H01L 23/373

識別記号

FI

C08L 71/12

91/00

H01L 23/36

ターコード(参考)

M

(6) 開2003-82245 (P2003-8("A))

Fターム(参考) 4F071 AA01 AA12X AA14X AA20
AA20X AA22X AA51 AA71
AA75 AE07 AE17 AF43 AF44
AH12 AH16 BC01
4J002 AA00W AE05Z BB11X BB12X
BB14X BB15X BP01W CH07Y
FB23W FD016 FD137 FD206
GQ00
5F036 AA01 BA23 BB21 BC23